

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-012748

(43)Date of publication of application : 14.01.1997

(51)Int.Cl.

C08J 7/00
B65D 1/09
C08J 5/00
C08L 67/04
// B65D 65/46

(21)Application number : 07-168890

(71)Applicant : MITSUBISHI PLASTICS IND LTD
SHIMADZU CORP

(22)Date of filing : 04.07.1995

(72)Inventor : TERADA SHIGENORI
TAKAGI JUN

(54) MOLDING OF POLYLACTIC ACID POLYMER AND POLYLACTIC ACID MOLDED PRODUCT

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method for molding a polylactic acid polymer excellent in dimensional stability, and further to provide a polylactic acid molded product.

SOLUTION: This method for molding a polylactic acid polymer comprises molding a primary molded product comprising a polylactic acid polymer having an L-isomer : D-isomer ratio of 100:0 to 94:6 or 6:94 to 0:100 into a desired shape, and subsequently holding the obtained secondary molded product within a temperature range from the glass transition temperature T_g of the polylactic acid polymer to its melting point T_m . The molded product of the polylactic acid can be used as a blister-processed product or a plastic container such as a bottle in a wide field.

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-12748

(43)公開日 平成9年(1997)1月14日

(51)Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 J 7/00	3 0 1		C 0 8 J 7/00	3 0 1
B 6 5 D 1/09			5/00	C F D
C 0 8 J 5/00	C F D		C 0 8 L 67/04	L N Z
C 0 8 L 67/04	L N Z		B 6 5 D 65/46	
// B 6 5 D 65/46			1/00	A
審査請求 未請求 請求項の数2 O L (全 5 頁)				

(21)出願番号 特願平7-168890

(22)出願日 平成7年(1995)7月4日

(71)出願人 000006172

三菱樹脂株式会社

東京都千代田区丸の内2丁目5番2号

(71)出願人 000001993

株式会社島津製作所

京都府京都市中京区西ノ京桑原町1番地

(72)発明者 寺田 滋憲

滋賀県長浜市三ツ矢町5番8号 三菱樹脂

株式会社長浜工場内

(72)発明者 高木 潤

滋賀県長浜市三ツ矢町5番8号 三菱樹脂

株式会社長浜工場内

(74)代理人 弁理士 近藤 久美

(54)【発明の名称】 ポリ乳酸系重合体の成形方法およびポリ乳酸系成形物

(57)【要約】

【課題】 寸法安定性に優れたポリ乳酸系重合体の成形方法およびポリ乳酸系成形物を提供することにある。

【解決手段】 L-体とD-体との組成比が100:0~94:6または6:94~0:100であるポリ乳酸系重合体からなる一次成形物を所望する形状に成形して二次成形物を得た後、前記二次成形物をポリ乳酸系重合体のガラス転移温度T_gから融点T_mの温度範囲に保持することを特徴とするポリ乳酸系重合体の成形方法および成形物。

【効果】 ポリ乳酸を用いた成形物をブリスター加工品やボトル等のプラスチック容器として広い分野で利用することができる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 L-体とD-体との組成比が100:0～94:6または6:94～0:100であるポリ乳酸系重合体からなる一次成形物を所望する形状に成形して二次成形物を得た後、前記二次成形物をポリ乳酸系重合体のガラス転移温度T_gから融点T_mの温度範囲に保持することを特徴とするポリ乳酸系重合体の成形方法。

【請求項2】 L-体とD-体との組成比が100:0～94:6または6:94～0:100であるポリ乳酸系重合体からなるシートあるいは中空体を、所望する形状に成形した後、前記重合体のガラス転移温度T_gから融点T_mの温度範囲で熱処理して得られるポリ乳酸系成形物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、寸法安定性に優れかつ自然環境下で分解する、ポリ乳酸系重合体の成形方法およびポリ乳酸系成形物に関する。

【0002】

【従来の技術】各種商品の展示包装用に広く用いられているブリスター加工品や飲料水等を入れるボトルはポリ塩化ビニル、ポリエチレン、ポリスチレン、ポリエチレンテレフタレート等のプラスチック樹脂が使用されている。しかし、これらの樹脂は化学的、生物的に安定なため自然環境下に放置されてもほとんど分解されることがなく残留、蓄積される。そして、自然環境中に散乱して動植物の生活環境を汚染するだけでなく、ゴミとして埋められた場合にもほとんど分解せずに残り、埋立地の寿命を短くするという問題がある。

【0003】このため、これらの問題を生じない自然分解性を有する重合体からなる材料が要求されており、実際多くの研究、開発が行われている。その一例としてポリ乳酸が注目されている。ポリ乳酸は土壤中において自然に加水分解が進行し土中に原形が残らず、微生物により無害な分解物となる。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】現在、ポリ乳酸を用いて成形物を得る方法が検討されており、特開平6-23828号および特開平6-122148号に衝撃強さ、透明性および成形性を改良した、ポリ乳酸からなる成形物が開示されている。

【0005】ところで、ブリスター加工品やボトル等のプラスチック容器は高温にさらされると、収縮することがあり、容器の内容物が飛び出す等の問題が生じてしまう。そこで、上述したプラスチック容器には寸法安定性が要求されることがある。すなわち、ポリ乳酸を用いた成形物を広い分野で使用していくためには、寸法安定性を付与することが大切である。

【0006】そこで、本発明の課題は寸法安定性に優れたポリ乳酸系重合体の成形方法およびポリ乳酸系成形物

を提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明の要旨は、L-体とD-体との組成比が100:0～94:6または6:94～0:100であるポリ乳酸系重合体からなる一次成形物を所望する形状に成形して二次成形物を得た後、前記二次成形物をポリ乳酸系重合体のガラス転移温度T_gから融点T_mの温度範囲に保持することを特徴とするポリ乳酸系重合体の成形方法である。異なる本発明の要旨は、L-体とD-体との組成比が100:0～94:6または6:94～0:100であるポリ乳酸系重合体からなるシートあるいは中空体を、所望する形状に成形した後、前記重合体のガラス転移温度T_gから融点T_mの温度範囲で熱処理して得られるポリ乳酸系成形物である。

【0008】

【発明の実施の形態】本発明に用いられるポリ乳酸系重合体とは、ポリ乳酸または乳酸と他のヒドロキシカルボン酸との共重合体、もしくはこれらの混合物であり、本発明の効果を阻害しない範囲で他の高分子材料を混入できる。

【0009】乳酸としてはL-乳酸、D-乳酸があり、ヒドロキシカルボン酸としてはグリコール酸、3-ヒドロキシ酪酸、4-ヒドロキシ酪酸、3-ヒドロキシ吉草酸、4-ヒドロキシ吉草酸、6-ヒドロキシカブロン酸などが代表的に挙げられる。

【0010】ポリ乳酸系重合体の構成単位には、乳酸の構造単位がL-乳酸であるポリ(L-乳酸)、構造単位がD-乳酸であるポリ(D-乳酸)さらにはL-乳酸とD-乳酸の共重合体であるポリ(DL-乳酸)がある。また、これらの混合体もある。

【0011】重合法には縮重合法、開環重合法など公知のいずれの方法を採用することができる。例えば、縮重合法ではL-乳酸またはD-乳酸あるいはこれらの混合物を直接脱水縮重合して任意の組成を持ったポリ乳酸を得ることができる。

【0012】また、開環重合法では乳酸の環状2量体であるラクチドを、必要に応じて重合調整剤等を用いながら、選ばれた触媒を使用してポリ乳酸を得ることができる。ラクチドにはL-乳酸の2量体であるL-ラクチド、D-乳酸の2量体であるD-ラクチド、さらにL-乳酸とD-乳酸からなるDL-ラクチドがあり、これらを必要に応じて混合して重合することにより任意の組成、結晶性をもつポリ乳酸を得ることができる。

【0013】分子量増大を目的として少量の鎖延長剤、例えば、ジイソシアネート化合物、エポキシ化合物、酸無水物などを使用できる。重合体の重量平均分子量の好ましい範囲としては6万から70万であり、この範囲を下回る場合は実用物性がほとんど発現されず、上回る場合には、熔融粘度が高すぎ成形加工性に劣る。射出成形

には、分子量が少ないものが適している。

【0014】また、成形加工性、成形物の物性を調整する目的で、可塑剤、滑剤、無機フィラー、紫外線吸収剤などの添加剤、改質剤を添加することも可能である。

【0015】共重合体ではL-乳酸構造単位とD-乳酸構造単位の割合で結晶性、融点が異なり、本発明に使用されるポリ乳酸系重合体の混合比率は成形用の材料としては、L-乳酸とD-乳酸との組成比が100:0~94:6または6:94~0:100とする。この範囲に入れば、後述するが、ガラス転移温度T_gから融点T_mの温度範囲で熱処理することにより、結晶性の高い二次成形物を得ることができる。

【0016】成形物の成形方法を説明する。まず、上述した乳酸系重合体を用いて、シートあるいは中空体（一次成形物）を製造し、次いで加熱加工して所望の形状に成形して二次成形物を得る。加熱加工とはいわゆる熱成形法であり、具体的には真空成形、圧空成形、真空圧空成形、プラグアシスト成形、雌雄型成形、ブロー成形等がある。

【0017】一次成形物としては、具体的には溶融押出あるいはプレス成形によるシートやプレート、射出成形等によって作られる中空状の成形物（バリソン）等があげられる。

【0018】一次成形物として使用するシートの製造方法は、例えば、ポリ乳酸系重合体を水分を除去した後、押出機にて溶融押出を行う。溶融温度は組成によって変化することや重合体の熱分解も考慮して適宜選択することが好ましい。実際には140℃から250℃の温度範囲が選ばれる。

【0019】Tダイより押し出してキャストイングドラム（冷却ドラム）に接触させてシート状にする。キャストイングロールの好ましい温度範囲は重合体のガラス転移温度T_g以下である。ガラス転移温度T_gより高いとポリマーがキャストイングドラムに粘着し、引き取れない。さらには、結晶化が促進されて球晶が発達してしまい、所望する形状に相当する成形物を得にくい。

【0020】シートから二次成形物を得るにあたり、成形以前にシートをガラス転移温度T_g以上になるよう予熱して軟化させる。次いで所望する形状の金型に密着させて二次成形物を得た後、熱処理を行って成形物を得る。

【0021】熱処理を行う方法は特に限定はされないが通常、金型の中で行われる。熱処理の温度は二次成形物を得る際の金型の温度と同じ場合と、異なる場合とがあるが、いずれにせよ、寸法安定性に優れた成形物を得るためには、ガラス転移温度T_gから融点T_mの温度範囲で行う。

【0022】本発明でいう熱処理とは、二次成形物をガラス転移温度T_gから融点T_mの温度範囲に保持する。好ましくは、90℃から融点T_mの範囲に保持する。上

記範囲に保持する時間は、熱処理の温度によって異なるが、3秒以上の熱処理を施すことが好ましい。二次成形物の結晶化度を増大させ、寸法安定性を付与することができる。

【0023】用途によっては透明性の高い成形物を必要とする。透明性の高い成形物を得るためには、一次成形物を比較的低温（ガラス転移温度T_g付近）で予熱した後、熱処理を行う。これにより球晶の成長を抑えることができ、透明性に優れ、かつ、寸法安定性に優れた成形物を得ることができる。

【0024】シートである一次成形物から成形物を得る場合を上述したが、他の一次成形物、例えば、中空体であるバリソンから成形物を得る場合も同様である。

【0025】

【実施例】以下に実施例を述べるが、本発明はこれに限定されるものではない。尚、述べる測定値は次に示すような条件で測定を行って求めた。

【0026】（1）ガラス転移温度T_gおよび融解温度T_m

パーキンエルマー社製示差走査熱量計DSC-7を用い、ポリ乳酸系重合体10mgをJIS-K7122に基づいて、昇温速度10℃/分で昇温したときのサーモグラムからガラス転移温度T_gおよび融解温度T_mを求めた。

【0027】（2）容積保持率

成形品を20cm×20cmの箱状ステンレス製金網内に入れ80℃の温水中に5分間浸漬した。浸漬後、成形品に水を充填して、その水をメスシリンダーで計りとして収縮後の容量（V₁）を調べ、浸漬前の容量（V₀）と比較して容積保持率を算出した。

【0028】

容積保持率（％）＝（V₁／V₀）×100

（実施例1）L-乳酸とD-乳酸との組成比が98:2で、ガラス転移温度T_gは58℃、融解温度T_mは175℃、重量平均分子量180,000であるポリ乳酸重合体を、水分除去のため乾燥空気を送りながら120℃で3時間乾燥した。このポリ乳酸重合体を60mmφ単軸エクストルーダーにて210℃でTダイより押し出し、キャストイングロール（ロール温度58℃）にて急冷して、厚み約400μmの透明なポリ乳酸重合体からなるシート（一次成形物）を得た。ポリ乳酸重合体の押出性は良好であった。

【0029】250mm×250mmに切り出した約400μm厚の上記ポリ乳酸シート（一次成形物）を、三和興業社製熱成形機（PLAVAC-FE36PH型）に装着した後、シートを赤外線ヒーターで68℃に予熱した。当該ポリ乳酸シートの下から金型を持ち上げプラグでシートを上から金型底から3mmまで押し込んだ後、金型内を真空にして、シートをコップ状に成形して、二次成形物を得た。この時、金型温度は70℃であ

る。

【0030】上記二次成形物を引続き金型温度70℃で、真空吸引しながら30秒保持して、熱処理を施した。その後、金型内の熱成形品に水を噴霧して冷却し、コップ状の成形物を金型より取り出した。

【0031】（実施例2）二次成形物を得る際、金型温度を100℃、熱処理を行う際、金型温度を100℃、熱処理時間を20秒とした以外は、実施例1と同様にしてコップ状のポリ乳酸系成形物を製造した。

【0032】（実施例3）二次成形物を得る際、金型温度を70℃、熱処理を行う際、金型温度を160℃、熱処理時間を10秒とした以外は、実施例1と同様にしてコップ状のポリ乳酸系成形物を製造した。

【0033】（実施例4）L-乳酸とD-乳酸との組成比が94：6で、ガラス転移温度T_gは57℃、融解温度T_mは152℃、重量平均分子量130,000であるポリ乳酸重合体から、実施例1と同様の方法でシートを得た。

【0034】上記ポリ乳酸シートから二次成形物を得る際、金型温度を50℃、熱処理を行う際、金型温度を100℃、熱処理時間を20秒とした以外は、実施例1と同様にしてコップ状のポリ乳酸系成形物を製造した。

【0035】（比較例1）二次成形物を得る際、金型温度を50℃、熱処理を行う際、金型温度を50℃、熱処理時間を60秒とした以外は、実施例1と同様にしてコップ状のポリ乳酸系成形物を製造した。

【0036】（比較例2）二次成形物を得る際、金型温*

*度を70℃、熱処理を行う際、金型温度を190℃、熱処理時間を10秒とした以外は、実施例1と同様にしてコップ状ポリ乳酸系成形物を製造した。

【0037】（比較例3）実施例4で使用したシートから二次成形物を得る際、金型温度を50℃、熱処理を行う際、金型温度を50℃、熱処理時間を60秒とした以外は、実施例1と同様にしてコップ状のポリ乳酸系成形物を製造した。

【0038】（比較例4）L-乳酸とD-乳酸との組成比が93：7で、ガラス転移温度T_gは57℃、融解温度T_mは125℃、重量平均分子量110,000であるポリ乳酸重合体から、実施例1と同様の方法でポリ乳酸シートを得た。

【0039】上記シートから二次成形物を得る際、金型温度を100℃、熱処理を行う際、金型温度を100℃、熱処理時間を30秒とした以外は、実施例1と同様にしてコップ状のポリ乳酸系成形物を製造した。

【0040】尚、実施例3、4と比較例2とは、二次成形物を得る際、金型温度と熱処理を行う際、金型温度とが異なり、他は同じである。

【0041】表1に上記実施例1～4および比較例1～4で得られたコップ状のポリ乳酸系成形物におけるL-乳酸とD-乳酸との組成比、ガラス転移温度T_g、融点T_m、熱処理温度、熱処理時間を示した。また、表1に各コップ状のポリ乳酸系成形物の容積保持率を示した。

【0042】

【表1】

試料 No.		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4
組成比	L体	98	98	98	94	98	98	94	93
	D体	2	2	2	6	2	2	6	7
予熱温度(℃)		68	68	68	65	68	68	65	65
ガラス転位温度T _g (℃)		58	58	58	57	58	58	57	57
融点T _m (℃)		175	175	175	152	175	175	152	125
二次成形物を得る際の金型温度(℃)		70	100	70	50	50	70	50	100
熱処理	温度(℃)	70	100	180	100	50	190	50	100
	時間(秒)	30	20	10	20	60	10	60	30
容積保持率(%)		72	95	99	87	51	—	49	58

用途にもよるが、一般的に、80℃の温水中に5分間浸漬して容積保持率を判定する場合、70%以上の容積保

持率を有していれば、実用適性を有している。表1より明らかなように、本発明である実施例1～4は浸漬しても70%以上の保持率を有しており、実用適性を有している。特に、実施例2、3は容積保持率が95%を越しており、高温の溶液を充填する場合に優れている。

【0043】一方、比較例1、3、4は容積保持率が70%未満であり、ブリスター加工品やボトル等のプラスチック容器として使用するには不十分である。また、比較例2は熱処理によりコップ状の成形物が溶解してしま

った。

【0044】上記実施例はL-乳酸がD-乳酸より多い場合を示しているが、D-乳酸がL-乳酸より多い場合にも同様の結果を得ている。

【0045】

【発明の効果】上述したように本発明によれば、ポリ乳酸系成形物に寸法安定性を付与できるので、ポリ乳酸を用いた成形物をブリスター加工品やボトル等のプラスチック容器として広い分野で 사용할 ことができる。